



Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Offic uropéen d s brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 022 551
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG #US 4 305 749

㉑ Anmeldenummer: 80103906.6

㉑ Int. Cl.³: C 07 D 207/38, A 01 N 43/36

㉒ Anmeldetag: 09.07.80

㉓ Priorität: 13.07.79 DE 2928305

㉛ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

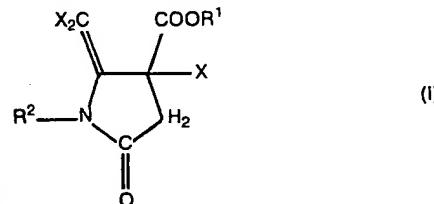
㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.01.81
Patentblatt 81/3

㉖ Erfinder: Mildenberger, Hilmar, Dr., Fasanenstrasse 24, D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: Gerber, Hans-Gerd, Dr., Frankfurter Strasse 202, D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: Matterstock, Karl, Dr., Lessingstrasse 38, D-6238 Hofheim an Taunus (DE)
Erfinder: Sachse, Burkhard, Dr., An der Ziegelei 30, D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: Hartz, Peter, Dr., An der Ziegelei 28, D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)

㉗ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

㉘ 2-Dihalogenmethylene-3-halogen-3-carboalkoxy-5-oxopyrrolidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als fungizide, bakterizide und alglizide Schädlingsbekämpfungsmittel.

㉙ 2-Dihalogenmethylene-3-halogen-3-carboalkoxy-5-oxo-pyrrolidine der allgemeinen Formel I,



worin

R¹ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,
R² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy carbonyl-methyl, Cyclohexyl, Benzyl, (C₁-C₄)-Alkylphenyl, Halogenphenyl, Nitrophenyl, Carboalkoxyphenyl, (C₁-C₄)-Alkoxyphenyl, Trihalogenmethylphenyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy carbonylphenyl,

und

X Halogen bedeuten, ferner ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

EP 0 022 551 A1

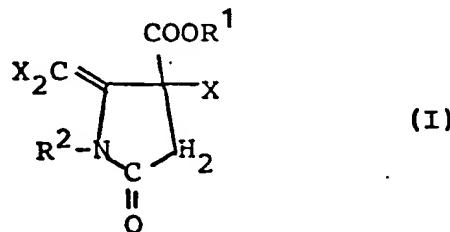
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 79/F 180

Dr.GM/St

2-Dihalogenmethylene-3-halogen-3-carboalkoxy-5-oxopyrrolidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als fungizide, bakterizide und algizide Schädlingsbekämpfungsmittel

Gegenstand der Erfindung sind neue 2-Dihalogenmethylene-3-halogen-3-carboalkoxy-5-oxopyrrolidine der allgemeinen Formel I,

5



worin

- 10 R^1 Wasserstoff oder (C_1-C_4)-Alkyl,
 R^2 Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy carbonylmethyl, Cyclohexyl, Benzyl, (C_1-C_4)-Alkylphenyl, Halogenphenyl, Nitrophenyl, Carboalkoxyphenyl, (C_1-C_4)-Alkoxyphenyl, Trihalogenmethylphenyl oder (C_1-C_4)-Alkoxy carbonylphenyl, und
- 15 X Halogen bedeuten.

Bevorzugte Reste sind z.B.

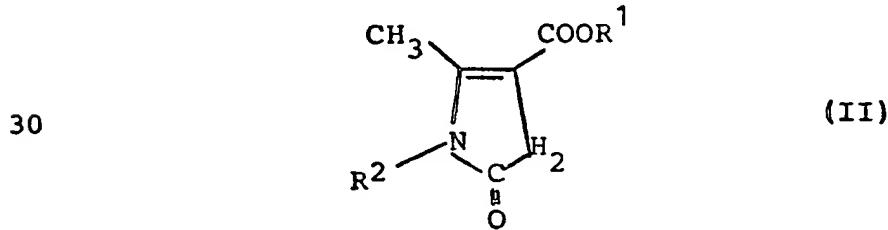
- 10 R^1 = (C_1-C_4)-Alkyl,
 R^2 = Methyl, Methoxycarbonylmethyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, Benzyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl, 3-Chlor-4-methylphenyl, 3,5-bis-Trifluormethylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 4-Ethoxycarbonylphenyl, 4-Chlorphenyl, Phenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Methoxyphenyl oder 4-Bromphenyl, und
- 25 X = Cl

Folgende Verbindungen stellen eine beispielshafte Auswahl an erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I dar:

- 2-Dichlormethylen-3-chlor-3-carbomethoxy-5-oxopyrrolidin,
5 1-Methyl-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbomethoxy-5-oxo-
pyrrolidin,
1-Benzyl-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbomethoxy-5-oxo-
pyrrolidin,
1-(4-Chlorbenzyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbomethoxy-
10 5-oxopyrrolidin,
1-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
methoxy-5-oxopyrrolidin,
1-Cyclohexyl-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbomethoxy-
5-oxopyrrolidin,
15 1-Phenyl-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbomethoxy-5-oxo-
pyrrolidin,
1-(4-Methylphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
methoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(2,6-Dimethylphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
20 methoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(2-Methyl-6-ethylphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-
carbomethoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(2,3-Dimethylphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
methoxy-5-oxopyrrolidin,
25 1-(2,6-Diethylphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
methoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-
carbomethoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(4-Chlorphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carboethoxy-
30 5-oxopyrrolidin,
1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
methoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(2,6-Dichlorphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
methoxy-5-oxopyrrolidin,
35 1-(3,5-Dichlorphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
methoxy-5-oxopyrrolidin,

- 1-(4-Bromphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbomethoxy-
5-oxopyrrolidin,
1-(4-Fluorphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbometh-
oxy-5-oxopyrrolidin,
5 1-(4-Methoxyphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
methoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(2-Methoxyphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
methoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(3-Trifluormethylphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-
10 carbomethoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(3,5-bis-Trifluormethyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-
carbomethoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-dichlormethylen-3-
chlor-3-carbomethoxy-5-oxopyrrolidin,
15 1-(3-Chlor-4-methylphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-
carbomethoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(3-Chlor-6-methylphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-
carbomethoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(4-Nitrophenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-carbo-
20 methoxy-5-oxopyrrolidin,
1-(2-Chlor-6-methylphenyl)-2-dichlormethylen-3-chlor-3-
carbomethoxy-5-oxopyrrolidin.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur
25 Herstellung von Verbindungen der Formel I, das dadurch
gekennzeichnet ist, daß man 2-Methyl-3-carboalkoxy-
pyrrolinone der allgemeinen Formel II,



wobei R¹ und R² die in Formel I angegebenen Bedeutungen
35 haben, mit Halogen umgesetzt, vorzugsweise in inerten
Lösungsmitteln.

Als Halogen wird bevorzugt Chlor eingesetzt.

Die Reaktionstemperatur ist nicht kritisch und kann zwischen -10 und +60°C, vorzugsweise zwischen 5 und 30°C

5 liegen.

Als inerte Lösungsmittel kommen solche Verbindungen in Frage, die sich unter den Reaktionsbedingungen gegenüber den Reaktanten, insbesondere gegenüber dem Halogenierungsmittel inert verhalten. Bevorzugt sind solche Lösungsmittel, die bei der Umsetzungstemperatur flüssig sind. Bevorzugte Lösungsmittel sind z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Chloroform, ferner 10 organische Säuren, insbesondere beispielsweise Essigsäure.

15

Erfindungsgemäß werden pro Mol Verbindung der Formel II 3 Grammäquivalente Halogen addiert.

20 Die Verbindungen der Formel I sind teilweise im Reaktionsgemisch schwer löslich und können durch Absaugen gewonnen werden, oder sie fallen nach dem Abdampfen des verwendeten Lösungsmittels als Öle an, die beim Verreiben mit Ether oder Benzin kristallisieren. Durch Umkristallisieren 25 aus unpolaren Lösungsmitteln oder durch Chromatographie können sie weiter gereinigt werden.

30 Die als Ausgangsmaterial dienenden 2-Methyl-3-carboalkoxy-pyrrolinone der Formel II können aus Acetylbernsteinsäureester und Aminen nach bekannten Methoden hergestellt werden (vgl. z.B. W.D. Emery, Liebigs Ann. Chem. 260, 137 (1890); A. Cohen, J. chem. Soc, 1950, 3005; M. Pesson et al. Compt. rend. C 272, 478 (1971). Als Amine eignen sich hierfür prinzipiell alle primären aliphatischen 35 und aromatischen Amine sowie auch Ammoniak.

35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I weisen eine relativ breite biocide Wirkung gegen Pilze, Bakterien

und Algen auf. Sie sind besonders wirksam gegen phytopathogene Pilze, wie z.B. *Botrytis cinerea*, Rostpilze, *Cercospora betae*, *Cladosporium fulvum*, *Fusicladium dendriticum*, *Piricularia oryzae* und *Rhizoctonia solani*.

5 Eine hervorragende Wirkung zeigen die Verbindungen gegen die der Klasse der Phycomycetes angehörenden Oomyceten, wie z.B. *Phytophthora*, *Peronospora*, *Pseudoperonospora Plasmopara* und *Phythium*.

Die Verbindungen lassen sich ferner zur Bekämpfung von
10 nichtphytopathogenen Pilzen und Bakterien, die auf technischen Substraten wachsen und diese abbauen oder zerstören können, einsetzen. Sie erfassen u.a. *Aureobasidium pullulans*, *Ulocladium consortiale*, *Aspergillus niger*,
15 *Penicillium funiculosum*, *Poria monticola* und *Coniophora puteana*. Ebenso werden Bakterienarten, wie z.B. *Bacillus subtilis* und *Aerobacter aerogenes* und *Escherichia coli* durch die beanspruchten Verbindungen in ihrem Wachstum gehemmt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind
20 ebenfalls wirksam gegen verschiedene Algenarten, wie z.B. *Chlorella vulgaris*, *Anabaena flos-aquae*, *Spirogyra spp.* und *Enteromorpha spp.*

Gegenstand der Erfindung sind daher auch fungizide, bakterizide und algizide Mittel, die gekennzeichnet sind
25 durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I.

Die fungiziden, bakteriziden und algiziden Mittel lassen sich in üblicher Weise, z.B. als Stäube, Spritzpulver, Beizmittel, Dispersionen, Lösungen oder Emulsionskonzentrate formulieren. Der Gehalt an Wirkstoff der Formel I beträgt in den erfindungsgemäßen Mitteln im allgemeinen etwa 2 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%.
30 Darüber enthalten die genannten Wirkstoff-Formulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Disper-

gier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel-, Füll- und Trägerstoffe.

Die beanspruchten Verbindungen der Formel I eignen sich
5 auch für den Einsatz im technischen Bereich, beispielsweise in Holzschutzmitteln, auf dem Anstrichfarbensektor oder als Konservierungsmittel, z.B. in Kühlsmiermitteln für die Metallbearbeitung.

10 Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

A. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

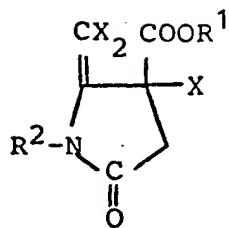
15 26,6 g (0,1 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-3-carbo-
methoxy-5-pyrrolinon werden in 100 ml Eisessig ge-
löst. Bei 10 bis 15°C werden 21,3 g (0,3 Mol) Chlor
eingeleitet. Man lässt das Chlorierungsgemisch über Nacht
bei Raumtemperatur stehen, bläst dann mit Stickstoff
Chlorreste aus und destilliert unter Vakuum das Lösungs-
mittel ab. Als Rückstand verbleiben 36 g eines hell-
braunen Öls, das beim Verreiben mit Isopropyläther
20 kristallisiert. Man saugt den Isopropylätheranteil ab
und erhält 28,1 g (entsprechend 76 % d.Th.) 1-(4-Chlor-
phenyl)-2-dichlormethylen-3-carbomethoxy-3-chlor-5-oxo-
25 pyrrolidin, Fp.: 159°C.

Beispiele 2 - 30

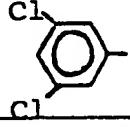
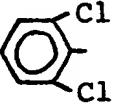
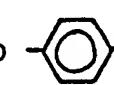
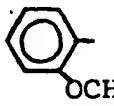
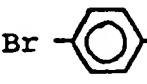
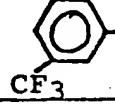
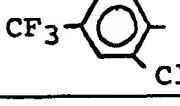
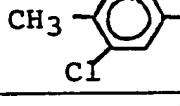
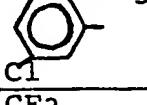
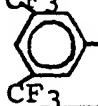
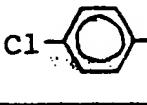
In der Tabelle 1 sind die Reste R¹, R² und X in Formel I der nach den Beispielen 2 bis 30 aus den ent-
30 sprechenden Verbindungen der Formel II durch Halogenie-
rung hergestellten Verbindungen der Formel I sowie deren Schmelzpunkte (Fp.) aufgeführt. Die Beispiele werden analog dem Beispiel 1 durchgeführt.

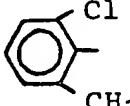
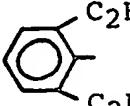
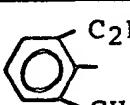
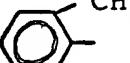
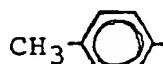
Tabelle 1

Formel I:



	Beispiel Nr.	R ¹	R ²	X	Fp. L°C
5	2	CH ₃ -	H-	Cl	154
10	3	CH ₃ -	CH ₃ -	Cl	103
15	4	CH ₃ -		Cl	104
20	5	CH ₃ -		Cl	111
25	6	CH ₃ -		Cl	177
30	7	CH ₃ -		Cl	132
	8	CH ₃ -		Cl	164
	9	CH ₃ -		Cl	133
	10	CH ₃ -		Cl	139
	11	CH ₃ -		Cl	161
	12	CH ₃ -		Cl	142

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	X	Fp. L°C
13	CH ₃ -		Cl	141
14	CH ₃ -		Cl	144
15	CH ₃ -	CH ₃ O 	Cl	128
16	CH ₃ -		Cl	124
17	CH ₃ -	Br 	Cl	163
18	CH ₃ -		Cl	149
19	CH ₃ -	CF ₃ 	Cl	118
20	CH ₃ -	CH ₃ 	Cl	145
21	CH ₃ -		Cl	121
22	CH ₃ -		Cl	110
23	CH ₃ -		Cl	145
24	C ₂ H ₅ -	Cl 	Cl	151

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	X	Fp. L°C
25	CH ₃ -		Cl	137
5 26	CH ₃ -		Cl	125
27	CH ₃ -		Cl	131
10 28	CH ₃		Cl	139
15 29	CH ₃ -	CH ₃ OOC-CH ₂ -	Cl	72
30	C ₂ H ₅ -		Cl	169

20

B. FormulierungsbeispieleBeispiel A

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver
 25 wird erhalten, indem man
 25 Gewichtsteile Wirkstoff,
 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff,
 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Natrium und
 1 Gewichtsteil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als
 30 Netz- und Dispergiermittel
 mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Beispiel B

Ein Stäubemittel, das sich zur Anwendung als Pilzver-tilgungsmittel gut eignet, wird erhalten, indem man
10 Gewichtsteile Wirkstoff und

- 5 90 Gewichtsteile Talkum als Inertstoff
mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

Beispiel C

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus

- 10 15 Gewichtsteilen Wirkstoff
75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und
10 Gewichtsteilen oxäthyliertes Nonylphenol (10 AeO)
als Emulgator.

15 Beispiel D

Ein Granulat wird z.B. erhalten, indem man
2 - 15 Gewichtsteile Wirkstoff in Toluollösung an einem
inerten Granulatträgermaterial der gewünschten Korn-
größe, wie z.B. Attapulgit, Bimsgranulat oder Quarzsand
20 adsorbiert und das Lösungsmittel verdunsten lässt.

C. Biologische Beispiele

- 25 In den folgenden Beispielen stehen die Buchstaben A bis
G für die nachstehend genannten Vergleichsmittel:

- A: Mangan-ethylen-1,2-bis-dithiocarbamat
B: N-(Trichlormethylthio)-phthalimid
C: Maneb-Zineb-Mischkomplex (Mancozeb)
30 D: Mergal S 40 (Kombination von Thiram und Carbendazim)
E: Mergal AT flüssig (Kombination von Ziram, Thiuram
und Carbendazim)
F: Mergal CAB 40 (Kombination von Chloracetaldehyd
und Natriumbisulfit)
35 G: Mergal AF (Kombination von Chloracetamid, Alkali-
fluorid und einer quarternären Ammoniumverbindung)

Beispiel I

Tomatenpflanzen (*Solanum lycopersicum*) der Sorte Rheinlands Ruhm werden im 3-Blattstadium mit den in Tabelle I aufgeführten Verbindungen in den Wirkstoffkonzentrationen von 500, 250, 125 und 60 mg/Liter Spritzbrühe tropfnaß gespritzt. Als Vergleich wird das Vergleichsmittel A eingesetzt.

Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Zoosporangiensuspension von *Phytophthora infestans* inkuliert und einen Tag lang tropfnaß in einer Klimakammer bei einer Temperatur von 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 - 95 % gestellt. Anschließend werden sie in einem Gewächshaus aufgestellt.

Nach einer Inkubationszeit von 7 Tagen werden die Pflanzen auf Befall mit *Phytophthora* untersucht. Der Befallsgrad wird ausgedrückt in % befallener Blattfläche, vergleichsweise zu unbehandelten, infizierten Kontrollpflanzen (= 100 % Befall). Das Ergebnis ist in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Verb. gem. Beispiel	% Phytophthorabefall bei mg Wirkstoff/Ltr. Spritzbrühe			
	500	250	125	60
3	0	0	0 - 3	5
29	0	0	0 - 3	5
10	0	0	3 - 5	5
30	18	0	3 - 5	5
Vergleichs- mittel A	0	3	5	15
unbeh., infiz. Pflanzen			100	

Beispiel II

Weinpflanzen, die aus Stecklingen der Plasmopara-an-fälligen Sorte Müller-Thurgau gezogen wurden, werden

- 5 im 4-Blattstadium mit wäßrigen Suspensionen der in Tabelle II aufgeführten Verbindungen in den Wirkstoff-konzentrationen von 500, 250, 125 und 60 mg/Liter Spritz-brühe tropfnaß gespritzt. Als Vergleich werden die Ver-gleichsmittel B und C eingesetzt.

10

Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflan-zen mit einer Zoosporangiensuspension von *Plasmopara viticola* inkokuliert und tropfnaß in eine Klimakammer bei einer Temperatur von 20°C und einer realliven

- 15 Luftfeuchtigkeit von 100 % gestellt. Nach 24 Stunden werden die infizierten Pflanzen der Klimakammer ent-nommen und in ein Gewächshaus mit einer Temperatur von 23°C und einer Luftfeuchtigkeit von ca. 80 - 90 % ge-bracht.

20

Nach einer Inkubationszeit von 7 Tagen werden die Pflan-zen angefeuchtet, über Nacht in die Klimakammer gestellt und die Krankheit zum Ausbruch gebracht. Anschließend erfolgt die Befallsauswertung. Der Befallsgrad wird

- 25 ausgedrückt in % befallener Blattfläche, vergleichsweise zu unbehandelten, infizierten Kontrollpflanzen (= 100 % Befall). Das Ergebnis ist in der Tabelle II zusammen-gefaßt.

Tabelle II

	Verb. gem. Beispiel	% Plasmopara viticola-Befall bei mg Wirk- stoff/Ltr. Spritzbrühe			
		500	250	125	60
5	4	0	0	0	0
	10	0	0	0	3 - 5
	7	0	0	0	3 - 5
	18	0	0	0 - 3	5
	19	0	0	0	0
	20	0	0 - 3	3	5
	22	0	0	0 - 3	5
10	Vergleichs- mittel B C	0	3	5	10
		5	10	25	35
15	unbeh., in- fiz. Pflanzen			100	

Beispiel III

- 20 Jeweils 0,02 ml einer Bakteriensuspension von *Bacillus subtilis* werden in Petrischalen auf Nährboden (Standard-I-Nähragar für Bakterien) tropfenförmig aufgebracht; dem Agar sind zuvor im flüssigen Zustand die erfindungsmaßen Verbindungen der angegebenen Beispiele in den in
- 25 Tabelle III angegebenen Konzentrationen als Wirkstoff zugesetzt worden. Als Vergleich werden die handelsüblichen quecksilberfreien Vergleichsmittel D, E, F und G eingesetzt. Die Versuchsschalen werden bei Raumtemperatur aufgestellt.
- 30 4 Tage nach der Beimpfung der Platten wird der Durchmesser der Bakterienkolonien auf dem Agar ausgemessen und die durch die Präparate hervorgerufene Wachstums-hemmung, ausgedrückt in %, vergleichsweise zur Kontrolle
- 35 (= beimpfter Agar ohne Wirkstoff-Zusatz = 0 % Hemmung), ermittelt. Das Ergebnis ist in der Tabelle III zusammen-gefaßt.

Tabelle III

	Verb. gem. Beispiel	Hemmung in % von Bacillus subtilis bei mg Wirkstoff pro Liter Agar				
		1000	500	100	50	10
5	3	100	100	100	100	80
	4	100	100	100	100	50
	7	100	100	100	100	100
	8	100	100	100	100	80
	9	100	100	100	100	50
	10	100	100	100	100	50
10	1	100	100	100	100	100
	11	100	100	100	100	50
	15	100	100	100	100	80
	16	100	100	100	100	80
	17	100	100	100	100	80
	Vergleichs- mittel	D	50	25	0	0
15		E	50	25	0	0
		F	100	50	0	0
		G	50	25	0	0
	unbeh., infiz. Agar				0	
20						

Beispiel IV

25 Jeweils 0,02 ml einer Sporensuspension von Ulocladium consortiale werden in Petrischalen auf Nährboden (Biomalz-Agar für Pilze) tropfenförmig aufgebracht; dem Agar sind zuvor im flüssigen Zustand die erfindungsgemäßen Verbindungen der angegebenen Beispiele in den in Tabelle IV angegebenen Konzentrationen als Wirkstoff zugesetzt worden.

30 Als Vergleich werden die quecksilberfreien Vergleichsmittel D, E, F und G, eingesetzt. Die Versuchsschalen werden bei Raumtemperatur aufgestellt. 6 Tage nach der Beimpfung der Platten wird der Durchmesser der Pilz-35 kolonien auf dem Agar ausgemessen und die durch die Präparate hervorgerufene Wachstumshemmung, ausgedrückt in %,

vergleichsweise zur Kontrolle (= beimpfter Agar ohne Wirkstoff-Zusatz = 0 % Hemmung), ermittelt. Das Ergebnis ist in der Tabelle IV zusammengefaßt.

5 Tabelle IV

Verb. gem. Beispiel	Hemmung in % von Ulocladium consortiale bei mg Wirkstoff/Ltr. Agar					
	1000	500	100	50	10	5
10 3	100	100	100	100	90	80
10 10	100	100	100	100	90	50
15 Vergleichs- mittel	D	100	100	100	80	30
	E	100	20	0	0	0
	F	100	100	60	0	0
15 15	G	100	100	80	0	0
unbeh., infiz. Agar					0	

20 Beispiel V

Jeweils 0,02 ml einer Sporensuspension von Xanthomonas malvacearum werden in Petrischalen auf Nährboden (Biomalz-Agar für Pilze) tropfenförmig aufgebracht; dem Agar sind zuvor im flüssigen Zustand die erfundungsgemäßen Verbindungen der angegebenen Beispiele in den in Tabelle V angegebenen Konzentrationen als Wirkstoff zugesetzt worden. Die Versuchsschalen werden bei Raumtemperatur aufgestellt. 4 Tage nach der Beimpfung der Platten wird der Durchmesser der Bakterienkolonien auf dem Agar ausgemessen und die durch die Präparate hervorgerufene Wachstumshemmung, ausgedrückt in %, vergleichsweise zur Kontrolle (= beimpfter Agar ohne Wirkstoff-Zusatz = 0 % Hemmung), ermittelt. Das Ergebnis ist in der Tabelle V zusammengefaßt.

Tabelle V

	Verb. gem. Beispiel	Hemmung in % von Xanthomonas malvacearum bei mg Wirkstoff/Ltr. Agar			
		250	125	60	30
5	3	100	100	80	50
	29	100	100	90	50
	4	100	100	50	30
10	unbeh., infiz. Agar			0	

Beispiel VI

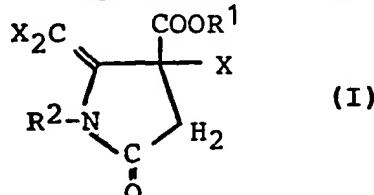
Die einzellige Grünalge Chlorella vulgaris wird in einer Nährlösung (nach Döhler) in der logarithmischen Wachstumsphase mit der in der Tabelle VI aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindung des Beispiels 4 als Wirkstoff in den in Tabelle VI angegebenen Konzentrationen behandelt. Die Behandlungen werden in 100 ml Erlenmeyerkolben mit 30 ml Algensuspension vorgenommen. Die Versuchsgefäße werden auf ein Schüttelgerät bei Dauerbewegung (ca. 75 U/min.), Dauerlicht (ca. 3000 Lux) und Raumtemperatur aufgestellt. Nach 10 Tagen erfolgt die Bonitur. Die durch das Präparat hervorgerufene Abtötungsrate wird in % angegebenen, vergleichsweise zur Kontrolle (= Algensuspension ohne Wirkstoffzusatz = 0 % Abtötung).

Tabelle VI

	Verb. gem. Beispiel	Algizide Wirkung gegen Chlorella vulgaris; Abtötungsrate in % bei ppm Wirkstoff			
		500	250	125	60
30	4	100	100	100	75
35	unbeh. Algensus- pension			0	

Patentansprüche

1. 2-Dihalogenmethylene-3-halogen-3-carboalkoxy-5-oxo-pyrrolidine der allgemeinen Formel I,



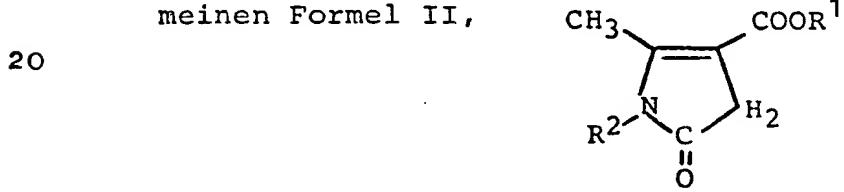
worin

R^1 Wasserstoff oder (C_1-C_4)-Alkyl,

10 R^2 Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy-carbonylmethyl, Cyclohexyl, Benzyl, (C_1-C_4)-Alkylphenyl, Halogenphenyl, Nitrophenyl, Carboalkoxyphenyl, (C_1-C_4)-Alkoxyphenyl, Trihalogen-methylphenyl oder (C_1-C_4)-Alkoxycarbonylphenyl, und

15 X Halogen bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Methyl-3-carboalkoxypyrrolinone der allgemeinen Formel II,



wobei R^1 und R^2 die in Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Halogen umsetzt.

- 25
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchführt.

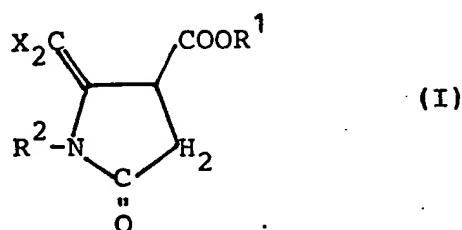
- 30 4. Verfahren nach Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogen Chlor einsetzt.

5. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 als Wirkstoff.
- 5 6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 2 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-% an einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 als Wirkstoff sowie üblichen Formulierungshilfsmitteln.
- 10 7. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1, 5 und 6 zur Schädlingsbekämpfung im Pflanzenschutz.
- 15 8. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, Bakterien und Algen, dadurch gekennzeichnet, daß man die von ihnen befallenen Flächen, Pflanzen oder Substrate mit einer wirksamen Menge von Wirkstoffen der Formel I gemäß Ansprüchen 1, 5 und 6 in Kontakt bringt.

Patentansprüche für Österreich

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Dihalogenmethylene-3-halogen-3-carboalkoxy-5-oxo-pyrrolidinen der allgemeinen Formel I,

5



(I)

10

worin

R¹ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,

R² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonylmethyl, Cyclohexyl, Benzyl, (C₁-C₄)-Alkylphenyl, Halogenphenyl, Nitrophenyl, Carboalkoxyphenyl,

15

(C₁-C₄)-Alkoxyphenyl, Trihalogenmethylphenyl oder

(C₁-C₄)-Alkoxycarbonylphenyl,

und

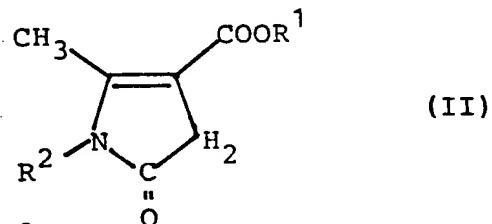
X Halogen bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Methyl-3-carboalkoxy-

20

pyrrolinone der allgemeinen Formel II,

25



(II)

wobei R¹ und R² die in Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Halogen umsetzt.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchführt.

35 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogen Chlor einsetzt.

4. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 als Wirkstoff.

5 5. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 2 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-% an einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 als Wirkstoff sowie üblichen Formulierungshilfsmitteln.

10

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1, 4 und 5 zur Schädlingsbekämpfung im Pflanzenschutz.

15 7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, Bakterien und Algen, dadurch gekennzeichnet, daß man die von ihnen befallenen Flächen, Pflanzen oder Substrate mit einer wirksamen Menge von Wirkstoffen der Formel I gemäß Ansprüchen 1, 4 und 5 in Kontakt bringt.



Europäisch s
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0022551

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 3906

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
	<u>DE - A - 2 055 075 (BASF)</u> * Patentansprüche; Seiten 5,6 *	1-8	C 07 D 207/38 A 01 N 43/36
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 07 D 207/38 A 01 N 43/36
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Rechercheno: Den Haag	Abschlußdatum der Recherche Oktober 1980	Prüfer MAISONNEUVE	